

551, 432

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

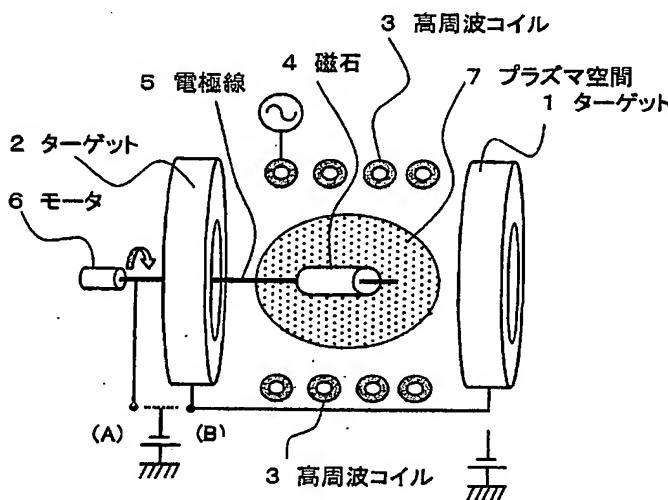
(10) 国際公開番号  
WO 2004/088683 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01F 41/02, 1/04, 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002738
- (22) 国際出願日: 2004年3月4日 (04.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-096866 2003年3月31日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人および  
発明者: 町田 寂一 (MACHIDA, Kenichi) [JP/JP]; 〒5620023 大阪府箕面市粟生間谷西1丁目4番地グリーンヒル東箕面5棟401号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 俊治 (SUZUKI, Shunji) [JP/JP]; 〒4371216 静岡県磐田郡福田町一色94番地 Shizuoka (JP). 坂口 英二 (SAKAGUCHI, Eiji) [JP/JP]; 〒6210806 京都府亀岡市
- (75) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP). 株式会社NEOMAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka (JP).

(統葉有)

(54) Title: MINUTE HIGH-PERFORMANCE RARE EARTH MAGNET FOR MICROMINI PRODUCT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法



- 1...TARGET
- 2...TARGET
- 3...HIGH-FREQUENCY COIL
- 4...MAGNET
- 5...ELECTRODE WIRE
- 6...MOTOR
- 7...PLASMA SPACE

段を提供すること。磁石ブロック素材の機械加工により形成された希土類磁石であって、該磁石は、表面積/体積の比が  $2 \text{ mm}^{-1}$  以上で、

(57) Abstract: It is intended to obtain a high-performance rare earth magnet, especially to provide effective means for fabricating a rare earth magnet of tiny volume and a micromotor including the same. In particular, a minute high-performance rare earth magnet for micromini products, formed by machining of magnet block materials, which rare earth magnet exhibits a ratio of surface area/volume of  $2 \text{ mm}^{-1}$  or greater, having a volume of  $100 \text{ mm}^3$  or less and exhibits a magnetic characteristic of  $280 \text{ kJ/m}^3$  or greater ( $\text{BH}_{\text{max}}$ ) through reforming of parts degenerated and damaged by the machining by diffusion and infiltration of a rare earth metal from the magnet surface into the magnet interior to at least a depth corresponding to the radius of crystal grains exposed on the outermost surface of the rare earth magnet. R metal or R-metal-containing alloy having been vaporized or converted to fine particles through physical means in a vacuum vessel is caused to three-dimensionally come by flying onto the magnet surface to thereby form a film, and there is carried out diffusion and infiltration of R metal from the magnet surface into the magnet interior to at least a depth corresponding to the radius of crystal grains exposed on the outermost surface of the magnet.

(57) 要約: 高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータの製作に有効な手

(統葉有)

WO 2004/088683 A1



余部町前川原 37 番地の 11 Kyoto (JP). 石垣 尚幸  
 (ISHIGAKI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5202271 滋賀県大津  
 市稻津 3 丁目 10 番 9 号 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈  
 川県横浜市磯子区中原 4-26-32-211 西  
 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
 可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
 SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
 KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
 NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
 CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
 — 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
 のガイドスノート」を参照。

---

かつ体積が 100 mm<sup>3</sup>以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石  
 内部に希土類金属を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して(BH)<sub>max</sub>  
 が 280 kJ/m<sup>3</sup>以上の磁気特性を有する超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。該減圧槽内で物理的手法  
 によって蒸気又は微粒子化した R 金属又は R 金属を含む合金を、該磁石の表面に 3 次元的に飛来させて成膜し、か  
 つ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属を磁石表面から拡散浸  
 透させる。

## 明細書

## 1 超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法

## 技術分野

本発明は、Nd—Fe—B系又はPr—Fe—B系などの希土類磁石、特に、  
5 超小型モータなどの超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法に関する。

## 背景技術

Nd—Fe—B系の希土類焼結磁石は、永久磁石の中でも最も高性能磁石として知られており、ハードデスクドライブのボイスコイルモータ（VCM）や磁気断層撮影装置（MR I）用の磁気回路などに幅広く使用されている。また、この磁石は内部組織がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相の周りを薄いNdリッチ副相が取り囲んだミクロ組織を持つことによって保磁力を発生させ、高い磁気エネルギー積を示すことが知られている。

一方、焼結磁石を実際のモータ等に使用する場合には、研削加工によって最終的な寸法と同心度（concentricity）などを得ることが実際行われているが、この際に微小な研削クラックや酸化などによって磁石表面層のNdリッチ相が損傷を受け、その結果として磁石表面部分の磁気特性が磁石内部の数分の1にまで低下してしまう。

20 この現象は、特に、体積に対する表面積比率が大きな微小磁石において著しく、

1 例えは、 $(BH)_{max}$ が  $360\text{ kJ/m}^3$ である一辺が  $10\text{ mm}$ の角ブロック磁石を  
1  $\times$  1  $\times$  2 mmに切断・研削した場合、 $(BH)_{max}$ は  $240\text{ kJ/m}^3$ 程度に低下  
し、Nd-Fe-B系希土類磁石本来の特性が得られない。

Nd-Fe-B系焼結磁石のこのような欠点を改善するため、機械加工によつ  
5 て生じた変質層を、機械的研磨や化学的研磨で除去する方法が提案されている（  
例えは、特許文献1）。また、研削加工した磁石表面に希土類金属を被着して拡  
散熱処理をする方法が提案されている（例えは、特許文献2）。また、Nd-F  
e-B系磁石表面にSmCo膜を形成する方法が見られる（例えは、特許文献3  
）。

10 特許文献1 特開平9-270310号公報

特許文献2 特開昭62-74048号（特公平6-63086号）公報

特許文献3 特開2001-93715号公報

## 発明の開示

15 上記の特許文献1記載の方法は、変質層はおよそ  $10\mu\text{m}$ 以上と推定されるた  
め研磨に時間がかかること、高速研磨をすると変質層を新たに生じてしまうこと、  
さらに、化学研磨では酸液が焼結磁石の空孔に残存して腐食痕を発生しやすいこ  
と、等の問題があった。

特許文献2には、焼結磁石体の被研削加工面の加工変質層に希土類金属薄膜層  
20 を形成し、拡散反応により改質層を形成することが開示されているが、具体的には長さ  $20\text{ mm} \times$  幅  $5\text{ mm} \times$  厚み  $0.15\text{ mm}$ の薄い試験片にスパッタ膜を形成  
した実験結果が記載されているだけで、得られる  $(BH)_{max}$ は高々  $200\text{ kJ/}$

1  $\text{m}^3$ である。

さらに、特許文献3記載の方法は、単に成膜したままではNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相やNdリッチ相への金属的な反応がないために磁気特性の回復は困難であり、また、熱処理によってSmが磁石内部に拡散するとNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶磁気異方性を5低下させるために磁気特性の回復は難しい。さらに、成膜時は試料を裏返して2回スパッタする方法がとられているため、成膜の生産性と膜厚の均一性などに難点がある。

近年、例えば、携帯電話用振動モータには外径約2mmのNd—Fe—B系円筒状焼結磁石が多く使用されているが、その磁気特性を実測すると(BH)<sub>max</sub>は10230kJ/m<sup>3</sup>前後であるため、振動強度を低下させずにさらに小型化することが困難である。さらに、今後マイクロロボットや体内診断用マイクロモータに要求される高出力・超小型アクチュエータへの適用は一層難しい状況にある。

本発明では、上記のような従来技術の問題を解決し、高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータ15の製作に有効な手段を提供することを目的とする。

本発明者らは、焼結磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工した微小磁石を製造する際の加工損傷による磁気特性の劣化について鋭意調査と対策実験を重ねた結果、希土類磁石本来の磁気特性を回復させた超小型製品用の微小、高性能希土類磁石の開発に成功した。

20 すなわち、本発明は、(1) 磁石ブロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積/体

1 積の比が  $2 \text{ mm}^{-1}$  以上で、かつ体積が  $100 \text{ mm}^3$  以下であり、該磁石の最表面に  
露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属（但し、  
R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ばれる希土類元素の 1 種又は  
2 種以上）を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損  
傷部を改質して  $(BH)_{\max}$  が  $280 \text{ kJ/m}^3$  の以上の磁気特性を有することを特  
徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石、である。

また、本発明は、（2）該磁石が Nd-Fe-B 系又は Pr-Fe-B 系であ  
り、R 金属が Dy 又は Tb であることを特徴とする上記（1）の微小、高性能希  
土類磁石、である。

10 また、本発明は、（3）磁石ブロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等  
の機械加工により形成された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有  
する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽  
内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化した R 金属又は  
R 金属を含む合金（但し、R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ば  
15 れる希土類元素の 1 種又は 2 種以上）を、該磁石の表面の全部又は一部に 3 次元  
的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相  
当する深さ以上に該磁石内部に R 金属を磁石表面から拡散浸透させることによっ  
て前記加工による変質損傷部を改質することを特徴とする上記（1）又は（2）  
の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

20 また、本発明は、（4）上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする上  
記（3）記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は、（5）物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置した R 金属又

1 はR金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化  
させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又はR金属又はR金  
属を含む合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面  
に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする上記（3）又は  
5 （4）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は、（6）所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間の  
プラズマ空間に該希土類磁石を回転又は転動(tumbling)自在に保持してスパッタ  
リングすることにより該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴と  
する上記（5）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

10 また、本発明は、（7）対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで延  
びる電極線を配置し、穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁  
石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させ  
ながら微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面  
に均一に成膜するようにしたことを特徴とする上記（6）の微小、高性能希土類  
15 磁石の製造方法、である。

また、本発明は、（8）対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁  
石の中心軸方向と同心状(concentrically)に配置した輪状ターゲットであること  
を特徴とする上記（7）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

#### （作用）

20 磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工すると、磁石表面  
部は変質損傷し、磁気特性が低下する。この変質損傷した表面を有する磁石表面  
にY及びNdを始めとしてDy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一

1 種以上の単独又は各金属を相当量含有する合金を成膜して磁石内部に拡散させると、例えば、Nd—Fe—B系希土類磁石についてみると、これらの希土類金属はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相及びNdリッチ粒界相のNdと同種の希土類金属であるためにNdと親和性が良く、Ndリッチ相と主に反応して機械加工によって変質損傷した部分を容易に修復し磁気特性を回復する機能を果たす。

5 また、これらの希土類金属の一部が拡散によってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相に入り込んでNd元素と置換した場合には、いずれの希土類金属も主相の結晶磁気異方性を増加させ、保磁力が増加して磁気特性を回復させる働きを有している。特に、  
10 Tbが主相のNd元素を全て置換したTb<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの室温における結晶磁気異方性は、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの約3倍であるために大きな保磁力が得られ易い。Pr  
—Fe—B系磁石についても同様な回復機能が得られる。

15 希土類金属が拡散処理によって浸透する深さは、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上とする。例えば、Nd—Fe—B系焼結磁石の結晶粒径はおよそ6～10μmであるので、磁石最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する3μm以上が最低限必要である。これ未満では結晶粒子を包むNdリッチ相との反応が不充分となり、磁気特性の回復がわずかなものとなる。3μm以上深くなると保磁力が緩やかに増加し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相のNdと置換して保磁力をさらに高める効果があるが、過度に深く拡散すると残留磁化を下げる場合があるため、拡散処理条件を調整して所望の磁気特性とする深さが  
20 望ましい。

本発明において、表面改質による磁気特性の回復は希土類磁石の大きさにとらわれないが、体積が小さい磁石ほど、また、体積に対する表面積比の大きい磁石

1 ほど顕著な効果を示す。本発明者らのNd—Fe—B系焼結磁石のサイズと磁気特性についてのこれまでの研究によれば、磁石サイズがおよそ2mm角ブロック以下になると、減磁曲線(demagnetization curve)の角型性(rectangularity)が悪くなつて保磁力の低下を生じることが明らかになっている。

5 このサイズにおいては、磁石体積が $8\text{ mm}^3$ で表面積／体積比が $3\text{ mm}^{-1}$ であることが簡単に計算される。また、円筒形状磁石の場合には、表面積／体積比がさらに増加することになり角型性や保磁力の低下が著しくなる。例として、市販の携帯電話用振動モータに搭載されている磁石の外径、内径、長さはそれぞれ2.5mm、1mm、4mm程度であり、その体積は約 $16.5\text{ mm}^3$ に相当する。

10 したがつて、表面積／体積比が $2\text{ mm}^{-1}$ 以上で、より好ましくは $3\text{ mm}^{-1}$ 以上で、かつ体積がおよそ $100\text{ mm}^3$ 以下、さらには $20\text{ mm}^3$ 以下の小型磁石においては、特に表面改質による効果が著しく、市販の振動モータに搭載されているNd—Fe—B系磁石の $(BH)_{max}$ がおよそ $240\text{ kJ/m}^3$ に対して、本発明においては、 $280\text{ kJ/m}^3$ 以上、例えば $300\sim360\text{ kJ/m}^3$ の高いレベルの値が得られる。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、機械加工によって変質損傷した磁石表面に希土類金属を成膜して拡散することにより、変質損傷した磁石表面層のNd等の希土類金属リッチ相を修復し、磁気特性を十分に回復させることができる。また、その結果として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータの実現が可能になる。

#### 図面の簡単な説明

1 第1図は、本発明の方法に好適に使用できる3次元スパッタ装置のターゲット  
周辺の模式図である。第2図は、本発明試料(1)と(3)、及び比較例試料  
5 (1)の減磁曲線を示すグラフである。第3図は、Dy成膜後に熱処理した本発  
明試料(2)のSEM像(a:反射電子像、b:Dy元素像)を示す図面代用写  
真である。第4図は、本発明及び比較例試料の、磁石試料寸法と(BH)<sub>max</sub>の関係  
図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明の微小、高性能希土類磁石の製造方法を製作工程にしたがって更  
に詳しく説明する。

本発明の方法で用いる希土類磁石ブロック素材は、原料粉末の焼結法や原料粉  
末をホットプレスした後に熱間塑性加工法によって製作されたものである。これ  
らの希土類磁石ブロック素材を切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工して  
穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱や角柱形状の微  
15 小磁石を製作する。これにより、表面積/体積の比が2mm<sup>-1</sup>以上で、かつ体積  
が100mm<sup>3</sup>以下の微小磁石を製作する。微小磁石として好適な合金系としては、Nd-Fe-B系やPr-Fe-B系などが代表的なものとして例示される。  
なかでも、Nd-Fe-B系焼結磁石は最も磁気特性が高いにもかかわらず機械  
加工による特性低下が大きいものである。

20 変質損傷した表面を有する磁石表面に成膜する金属は、磁石を構成するNd等  
の希土類金属リッチ相の修復強化を目的とするために、Y及びNdを始めとして  
Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一種以上の単独又はY、Nd、

1 Dy、Pr、Ho、Tbなどの希土類金属を相当量含有する合金、例えば、Nd  
-Fe合金やDy-Co合金等を用いる。

磁石表面への成膜法については特に限定されるものではなく、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、レーザーデポジション等の物理的成膜法や、CVDやMO-CVD等の化学的気相蒸着法、及びメッキ法などの適用が可能である。但し、成膜ならびに加熱拡散の各処理においては、10<sup>-7</sup>Torr以下ならびに酸素、水蒸気等の大気由来ガスが数十ppm以下の清浄雰囲気内で行うことが望ましい。

R金属を加熱により磁石表面から拡散浸透させる際の雰囲気が、通常入手される高純度アルゴンガス程度の純度の場合は、アルゴンガス内に含まれる大気由来ガス、すなわち、酸素、水蒸気、二酸化炭素、窒素等により、該磁石加熱時に表面に被着させたR金属が、酸化物、炭化物、窒化物となり、効率よく内部組織相まで拡散到達しないことがある。従って、R金属の加熱拡散時の雰囲気に含まれる大気由来不純物ガス濃度を50 ppm程度以下、望ましくは10 ppm程度以下とするのが望ましい。

円筒や円盤などの形状をした微小磁石の表面の全部又は一部に極力均一な膜を形成するには、複数のターゲットから磁石表面に3次元的に金属成分を成膜させるスパッタリング法、又は金属成分をイオン化させて、静電気的な吸引強被着特性を利用して成膜させるイオンプレーティング法が特に有効である。

20 また、スパッタリング作業における希土類磁石のプラズマ空間内の保持については、一個あるいは複数個の磁石を線材や板材で回転自在に保持する方法や、複数個の磁石を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用することがで

1 きる。このような保持方法により三次元的に微小磁石の表面全体に均一な膜を形成することができる。

上記の成膜用希土類金属は、磁石表面に単に被覆されているだけでは磁気特性の回復が認められないため、成膜した希土類金属成分の少なくとも一部が磁石内部に拡散してNdなどの希土類金属リッチ相と反応していることが必須である。

5 このため、通常は成膜した後に500～1000°Cにおいて短時間の熱処理を行って成膜金属を拡散させる。スパッタリングの場合には、スパッタリング時のRF及びDC出力を上げて成膜することにより成膜中の磁石を上記温度範囲、例えば800°C位にまで上昇させることができるために、実質的に成膜させながら同時に拡散を行うこともできる。

10 第1図に、本発明の製造方法を実施するのに好適な3次元スパッタ装置の概念を示す。第1図において、輪状をした成膜金属からなるターゲット1およびターゲット2を対向させて配置し、その間に水冷式の銅製高周波コイル3を配置する。円筒形状磁石4の筒内部には、電極線5が挿入されており、該電極線5はモータ15 6の回転軸に固定されて円筒形状磁石4を回転できるように保持している。穴のない円柱や角柱形状磁石の場合は、複数個の磁石製品を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用できる。

20 ここで、円筒形状磁石4の筒内部と電極線5との回転時の滑り防止のために、電極線5は微細な波形にねじられて筒内部に接触している。微小磁石の重さは數十mg程度なので電極線5と円筒形状磁石4との回転時の滑りはほとんど起きない。

さらに、陰極切り替えスイッチ(A)により円筒形状磁石4の逆スパッタが実

1 施可能な機構を有している。逆スパッタ時は電極線 5 を通じて磁石 4 を負電位にして、磁石 4 の表面のエッチングをする。通常スパッタ作業時はスイッチ (B) に切り替えて行う。通常スパッタ時は電極線 5 に電位を与えずにスパッタ成膜をするのが一般的であるが、成膜する金属の種類や膜質制御のため、場合によっては電極線 5 を通じて磁石 4 に正のバイアス電位を与えてスパッタ成膜することもある。通常スパッタ中は、Ar イオンとターゲット 1、2 から発生する金属粒子、及び金属イオンが混在したプラズマ空間 7 を形成して、円筒形状磁石 4 の表面の上下左右前後から 3 次元的に金属粒子が飛来して成膜される。

10 このような方法で成膜した磁石は、成膜しながら拡散させていない場合は、スパッタ装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して膜を磁石内部に拡散させるために熱処理を行う。

15 なお、一般に希土類金属は酸化され易いため、成膜後の磁石表面に Nd や Al などの耐食性金属や撥水性のシラン系被膜を形成して実用に供することが望ましい。また、改質表面金属が Dy や Tb の場合には Nd と比較して空気中での酸化進行が著しく遅いため、磁石の用途によっては耐食性被膜を設けることを省略することも可能である。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例にしたがって詳細に説明する。

#### 20 (実施例 1)

Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>78.5</sub>C<sub>0.1</sub>B<sub>0.8</sub>組成の合金インゴットからストリップキャスト法によって厚さ 0.2 ~ 0.3 mm の合金薄片を製作した。次に、この薄片を容器内に

1 充填し、500 kPa の水素ガスを室温で吸蔵させた後に放出させることにより、  
大きさ約0.15~0.2 mmの不定形粉末を得て、引き続きジェットミル粉碎  
をして粒径約3 μmの微粉末を製作した。

5 この微粉末にステアリン酸カルシウムを0.05 wt %添加混合した後に磁界  
中プレス成形をし、真空炉に装填して1080°Cで1時間焼結をして、18 mm  
角の立方体磁石ブロック素材を得た。

10 次いで、この立方体磁石ブロック素材に砥石切断と外径研削、及び超音波穴あ  
け加工をして外径1 mm、内径0.3 mm、長さ3 mmの円筒形状磁石を製作し  
た。この状態のままのものを比較例試料（1）とした。体積2.14 mm<sup>3</sup>、表  
面積13.67 mm<sup>2</sup>、表面積／体積の比は6.4 mm<sup>-1</sup>である。

15 次に、第1図に示す3次元スパッタ装置を用い、この円筒形状磁石表面へ金属  
膜を成膜した。ターゲットとして、ディスプロシウム（Dy）金属を用いた。円  
筒形状磁石の筒内部には、電極線として直径0.2 mmのタンクステン線を挿入  
させた。用いた輪状ターゲットの大きさは、外径80 mm、内径30 mm、厚さ  
2.0 mmとした。

20 実際の成膜作業は以下の手順で行った。上記円筒形状磁石の筒内部にタンクス  
テン線を挿入してセットし、スパッタ装置内を $5 \times 10^{-5}$  Paまで真空排気した  
後、高純度Arガスを導入して装置内を3 Paに維持した。次に、陰極切り替え  
スイッチを（A）側にして、RF出力20 WとDC出力2 Wを加えて10分間の  
逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した。続いて、切り替えスイッチを  
（B）側にして、RF出力80 WとDC出力120 Wを加えて6分間の通常スパ  
ッタを行った。

1 得られた成膜磁石は、装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して初段を700～850°Cで10分間、2段目を600°Cで30分間の熱処理を行った。これらを本発明試料(1)～(4)とした。なお、熱処理における磁石の酸化を防止するため、グローブボックス内は精製Arガスを循環させ、酸素濃度を2ppm以下に、露点を-75°C以下に維持した。

5 各試料の磁気特性は、4.8MA/mのパルス着磁を印加した後に振動試料型磁力計を用いて測定した。表1に、各試料の磁気特性値を、第2図に、比較例試料(1)及び本発明試料(1)と(3)の減磁曲線を抜粋して示す。

10 表1から明らかなように、Dy金属成膜とその後の熱処理によって本発明試料はいずれも比較例試料より高い最大エネルギー積BH<sub>max</sub>を示し、特に、試料(3)においては比較例試料(1)と比較して38%の回復が認められた。この理由は、機械加工によって損傷を受けたNdリッチ層が修復強化されたことによると推察され、その結果として、第2図の減磁曲線の形状から明らかなように、未処理の比較例試料と比較して表面改質された本発明試料の角型性(H<sub>k</sub>/H<sub>cj</sub>)が著しく改善されている。ここで、H<sub>k</sub>は、減磁曲線上において磁化の値が残留磁化の90%に相当するときの磁界を意味する。

1  
1  
(表 1 )

試料名	初段温度 (°C)	(B H)max (kJ/m <sup>3</sup> )	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cj</sub> (MA/m)	H <sub>k</sub> /H <sub>cj</sub> (%)
比較例試料 (1)	—	247	1. 31	1. 07	23
本発明試料 (1)	700	283	1. 33	1. 27	54
本発明試料 (2)	750	304	1. 34	1. 31	68
本発明試料 (3)	800	341	1. 35	1. 34	76
本発明試料 (4)	850	337	1. 33	1. 38	77

上記測定後の試料についてDy膜の観察を行った。まず、本発明試料(1)について、樹脂に埋め込み研磨した後に硝酸アルコールで軽くエッティングをし、500倍の光学顕微鏡で観察した。その結果、約2μmの皮膜が試料の外周全面に均一に形成されていることがわかった。

また、本発明試料(2)については、分析型走査型電子顕微鏡を用いて磁石の内部構造を観察した。その結果、第3図(a)の反射電子像に示すように、試料表面部はDy成膜とその後の熱処理によって内部と異なった構造を呈していた。

また、第3図(b)のDy元素像によれば、表面層に高濃度のDyが存在すると同時に、試料内部にもDy元素が拡散浸透していることがわかり、拡散深さはおよそ10μmであることがわかった。なお、像中央部に見られるDy高濃度箇所は研磨時に剥がれた表層が一部転写したためと推測される。

#### (実施例2)

実施例1において製作した外径1mm、内径0.3mm、長さ3mmの円筒形状磁石に、Nd、Dy、Pr、Tb、及びAlの各金属をそれぞれ成膜した。ここでNdとAlのターゲット寸法は、実施例1のDyと同じく外径80mm、内

1 径30mm、厚さ20mmとし、PrとTbターゲットは、上記A1ターゲットの試料に対向する面にのみ厚さ2mmの各金属を貼付固定して製作した。

Nd金属ターゲットを3次元スパッタ装置に取り付けた後、円筒形状磁石をタンクステン電極線に2個セットし、Nd金属を磁石表面に成膜した。同様に他の5金属を成膜した。成膜作業は、装置内にArガスを導入して装置内圧力を3Paに維持し、RF出力20WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行い、続いてRF出力100WとDC出力200Wを加えて5分間スパッタを行った。

各金属皮膜の厚さは、磁石2個の内1個を樹脂に埋め込んで顕微鏡観察した結果、A1が3.5μm、希土類金属は2.5~3μmの範囲であった。一方、他の10磁石はグローブボックス内の小型電気炉に装填し、800°Cで10分間と600°Cで30分間の拡散熱処理を行って本発明試料(5)から(8)、及び比較例試料(2)とした。

なお、比較例試料(1)は表1より再掲載し、比較例試料(3)はNdを成膜したまま熱処理を施さない試料である。得られた磁石試料の磁気特性を表2に示す。表2から明らかなように、成膜金属がA1の場合には金属膜のない比較例試料(1)とほぼ同等の磁気特性であり、表面改質の効果が見られない。また、比較例試料(3)は拡散熱処理を実施しないために拡散層が形成されず、磁気特性の回復はみられない。一方、本発明試料はいずれも保磁力Hcjと最大エネルギー積B<sub>Hmax</sub>が大幅に回復した。

1 (表 2)

試 料 名	成膜金属	(B H)max (kJ/m <sup>3</sup> )	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cj</sub> (MA/m)	H <sub>k</sub> /H <sub>cj</sub> (%)
比較例試料 (1)	—	247	1. 31	1. 07	23
比較例試料 (2)	A l	243	1. 30	1. 05	31
比較例試料 (3)	N d	249	1. 29	1. 09	25
本発明試料 (5)	N d	352	1. 35	1. 25	74
本発明試料 (6)	D y	358	1. 33	1. 43	77
本発明試料 (7)	P r	355	1. 36	1. 34	72
本発明試料 (8)	T b	366	1. 34	1. 58	81

5 (実施例 3)

10 N d<sub>12</sub>D y<sub>2.5</sub>F e<sub>76.5</sub>C o<sub>1</sub>B<sub>8</sub>組成の焼結磁石ブロックを、切削、研削、及び穴あけをして、外径 10 mm、内径 3 mm、長さ 1. 4 mm の円盤形状磁石を作成した。体積 100 mm<sup>3</sup>、表面積 200 mm<sup>2</sup>、表面積／体積の比は 2. 0 mm<sup>-1</sup>である。その表裏面に T b 膜を形成した。スパッタリング条件は、RF 出力 40 W と DC 出力 2 W を加えて 10 分間の逆スパッタを行った後、RF 出力 150 W として DC 出力を 100 ~ 800 W まで可変させてスパッタ条件の異なる磁石を作成した。

15 ここで成膜した T b 膜厚は、予め DC 出力と膜厚との関係を調べた後に実施して、100 W のときに 20 分間、800 W のときに 5 分間として、いずれの磁石の成膜厚さもおよそ 3 μm となるようにスパッタ時間の制御をした。また、本実施例においては成膜後の拡散熱処理を実施せずに、成膜時の磁石試料の温度上昇により T b 金属の熱拡散を意図した。成膜時の試料温度は DC 出力の増加によって上昇し、DC 出力が 600 W のときに試料の赤熱が認められたため、この

ときの温度が約700°Cと推定された。Tb金属の拡散深さは、磁気特性測定後に各試料を埋め込んで分析型走査電子顕微鏡を用い、Tb元素像の磁石試料表面からの分布状況から測定した。

得られた磁石試料の磁気特性を表3に示す。表3から明らかなようにDC出力の増加にしたがって試料加熱が起こり、拡散深さtが3μm以上の本発明試料(9)～(13)において287kJ/m<sup>3</sup>(約36MGoe)以上の高いエネルギー積が得られた。一方、試料加熱が不充分と推測される比較例試料(4)～(6)は、Tb金属の磁石中への拡散がほとんど認められないため低い値にとどまっている。このように、スパッタ条件を適宜選択することによってTb金属の磁石中への拡散を成膜と同時にやって、後の熱処理工程を省略することもできる。

(表3)

試料名	DC出力(W)	t(μm)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cj</sub> (MA/m)
比較例試料(4)	100	0	234	1.28	1.21
比較例試料(5)	200	0	237	1.27	1.22
比較例試料(6)	300	1	245	1.28	1.25
本発明試料(9)	400	3	287	1.30	1.48
本発明試料(10)	500	7	321	1.32	1.56
本発明試料(11)	600	10	330	1.33	1.63
本発明試料(12)	700	16	341	1.33	1.67
本発明試料(13)	800	35	335	1.32	1.68

## (実施例4)

Nd<sub>12.5</sub>F<sub>e</sub>78.5Co<sub>1</sub>B<sub>8</sub>組成の合金から、実施例1と同様の工程で外径5.2mm、内径1.9mm、厚さ3mmの円盤形状をした焼結磁石を製作した。この

1 磁石に外径研削と内径研削加工を施した後、平面研削盤を使用して外径 5 mm、内径 2 mm、厚さが 0. 1 mm、0. 2 mm、0. 5 mm、0. 8 mm、1. 2 mm、1. 8 mm の各種寸法の円盤状磁石を得た。体積は約  $2 \text{ mm}^3 \sim 30 \text{ mm}^3$ 、表面積／体積の比は約  $21 \text{ mm}^{-1} \sim 2 \text{ mm}^{-1}$  の範囲である。

5 これらの磁石をステンレス鋼電極線に通して保持し、神港精機製のアーク放電型イオンプレーティング装置に取り付けた。そして、装置内を  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  まで真空排気した後に高純度 Ar ガスを導入して装置内を  $2 \text{ Pa}$  に維持した。上記ステンレス鋼線に -600 V の電圧を印加して 20 rpm で回転させながら、電子銃によって溶解蒸発させ、かつ熱電子放射電極とイオン化電極によってイオン化した Dy 粒子を、15 分間磁石表面に堆積させて膜厚  $2 \mu\text{m}$  の磁石試料を作成した。

10 次に、この試料をグローブボックス内の小型電気炉に装填して、初段目を 850 °C で 10 分間、2 段目を 550 °C で 60 分間の拡散熱処理を行って、試料厚さ 0. 1 mm の本発明試料 (14) から厚さ 1. 8 mm の本発明試料 (19) とした。なお、研削加工後の磁石を厚さ順に比較例試料 (7) ~ (12) とした。

15 第 4 図に、これら試料の厚さ寸法、表面積／体積の比、体積をパラメータにしたときの磁気特性 (BH)<sub>max</sub> の結果を示す。第 4 図より、Dy 金属を成膜して拡散熱処理をした本発明試料 (14) ~ (19) は、未処理の比較例試料 (7) ~ (12) に対していずれの寸法においても (BH)<sub>max</sub> の回復が見られた。特に、  
20 磁石試料の体積が  $20 \text{ mm}^3$  より小さく、かつ表面積に対する体積比が  $3 \text{ mm}^{-1}$  より大きい場合、さらには体積が  $10 \text{ mm}^3$  より小さく、かつ表面積に対する体積比が  $5 \text{ mm}^{-1}$  より大きい場合において、表面改質による磁気特性の回復効果が

1 著しいことが判った。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、希土類金属を機械加工によって変質損傷した磁石表面に成膜

5 拡散することにより、切断、穴あけ、研削、研磨等の機械加工によって変質損傷

した磁石表面層を修復し、磁気特性を大幅に回復させることができる。また、そ

の結果として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータなどの実現に

貢献するものである。

10

15

20

1

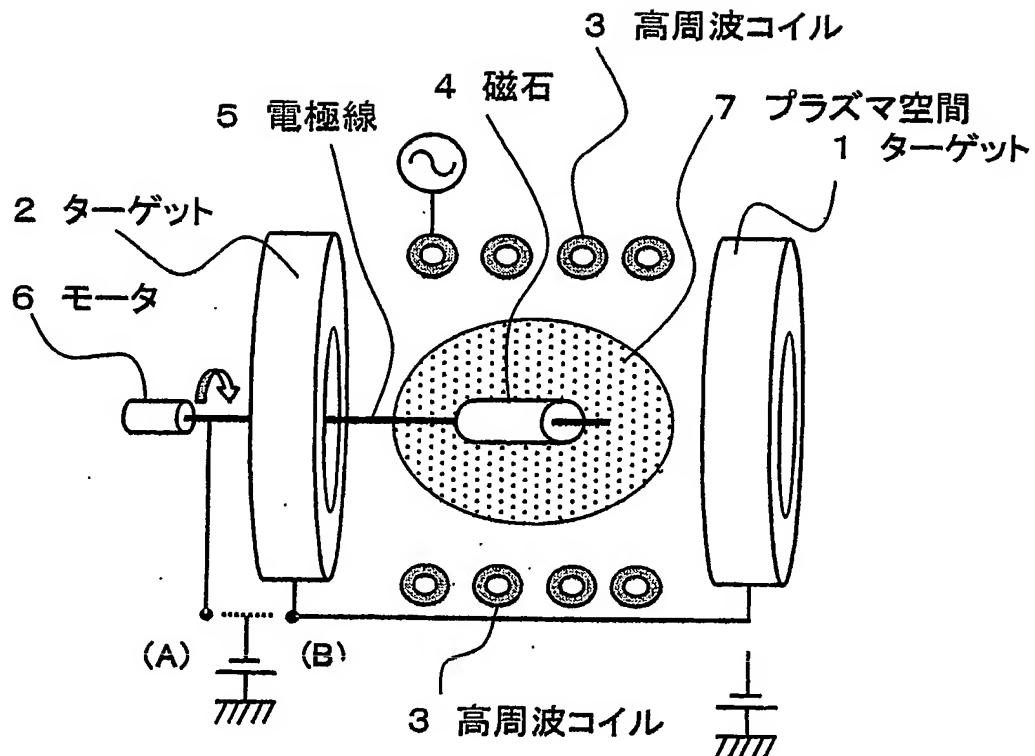
## 請 求 の 範 囲

1. 磁石ブロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積／体積の比が  $2 \text{ mm}^{-1}$  以上で、かつ体積が  $100 \text{ mm}^3$  以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属（但し、R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ばれる希土類元素の 1 種又は 2 種以上）を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して  $(BH)_{max}$  が  $280 \text{ kJ/m}^3$  の以上の磁気特性を有することを特徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。  
5
2. 該磁石が Nd-Fe-B 系又は Pr-Fe-B 系であり、R 金属が Dy 又は Tb であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の微小、高性能希土類磁石。
3. 磁石ブロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成  
15 された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化した R 金属又は R 金属を含む合金（但し、R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ばれる希土類元素の 1 種又は 2 種以上）を、該磁石の表面の全部又は一部に 3 次元的に飛来させて成膜し、  
20 かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属を磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質することを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の微小、高

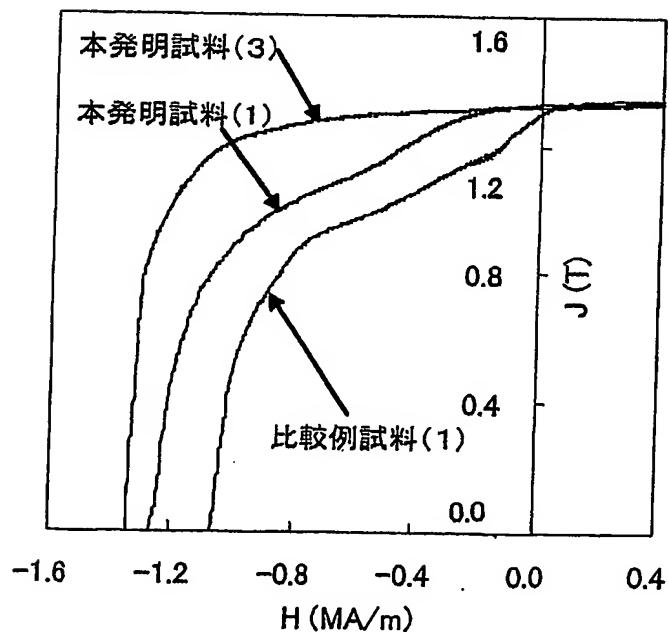
- 1 性能希土類磁石の製造方法。
4. 上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする請求の範囲第3項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
5. 物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置したR金属又はR金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又はR金属又はR金属を含む合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 10 6. 所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間に該希土類磁石を回転又は転動自在に保持してスパッタリングすることにより該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求の範囲第5項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 15 7. 対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで延びる電極線を配置し、穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させながら微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求の範囲第6項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 20 8. 対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁石の中心軸方向と同心状に配置した輪状ターゲットであることを特徴とする請求の範囲第7項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

1/2

第1図

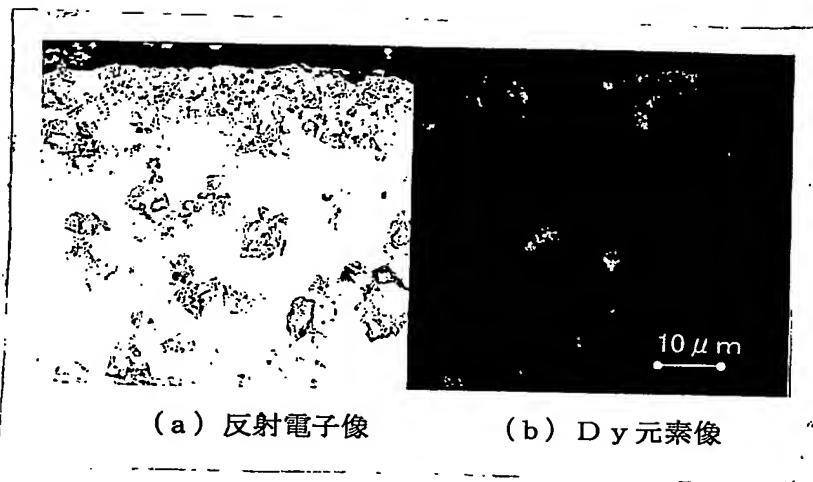


第2図

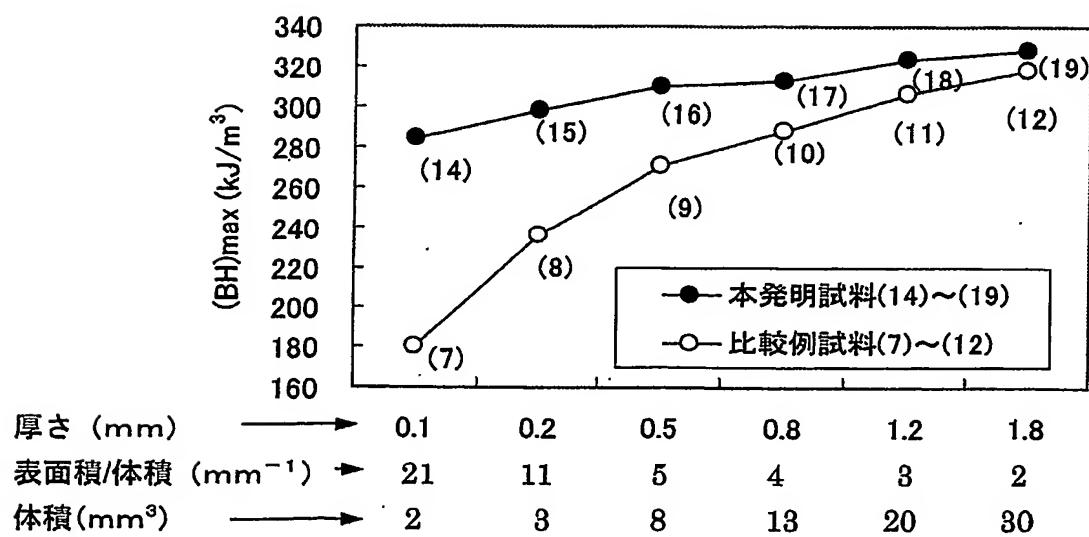


2/2

第3図



第4図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01F41/02, 1/04, 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01F41/02, 1/04, 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-117303 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 10 May, 1989 (10.05.89), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-135511 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Par. Nos. [0022] to [0026], [0045] to [0047] (Family: none)	1-8
Y	JP 61-170565 A (Fujitsu Ltd.), 01 August, 1986 (01.08.86), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	5-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2004 (02.04.04)Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002738

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60928 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February, 2002 ((28.02.02)), Full text; Figs. 1 to 13 (Family: none)	5-8

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01F 41/02, 1/04, 7/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01F 41/02, 1/04, 7/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-117303 A (太陽誘電株式会社) 1989.05.10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-135511 A (住友特殊金属株式会社) 2001.05.18 段落番号【0022】-【0026】,【0045】-【0047】 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

02.04.2004

## 国際調査報告の発送日

20.4.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木 匡明

5R 3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 61-170565 A (富士通株式会社) 1986. 08. 01, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	5-8
A	JP 2002-60928 A (松下電器産業株式会社) 2002. 02. 28, 全文, 第1-13図 (ファミリーなし)	5-8